

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 3310846 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:
C03C 3/08

②1 Aktenzeichen: P 33 10 846.3
②2 Anmeldetag: 25. 3. 83
④3 Offenlegungstag: 27. 9. 84

DE 3310846 A1

⑦1 Anmelder:

Owens-Illinois, Inc., Toledo, Ohio, US

⑦4 Vertreter:

Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000
München; Schmitz, W., Dipl.-Phys.; Graalfs, E.,
Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Wehnert, W., Dipl.-Ing.,
8000 München; Döring, W., Dipl.-Wirtsch.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:

Moser, Herbert Sidney, Vineland, N.J., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Barium-fries Laboratoriumsglas der Type I Klasse B

Offenbart ist ein Barium-freies Laboratoriumsglas der Type I, Klasse B, das der Standard-Spezifikation ASTM E 438-80a entspricht, einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (0 bis 300°C, cm/cm · °C · 10⁻⁷) von etwa 48 bis 56, eine chemische Beständigkeit entsprechend einem maximalen Titrationsäquivalent von: 0,02n H₂SO₄/10g Glas von 1,0 ml aufweist, eine Zusammensetzung hat, die im wesentlichen besteht aus in Gewichtsprozent: SiO₂ - 70 bis 74, B₂O₃ 9 bis 13, Al₂O₃ - 5 bis 8, Na₂O - 5 bis 8, K₂O - 0 bis 4, CaO - 0 bis 3 und MgO 0 bis 1, eine obere Kühltemperatur von etwa 550 bis 585°C, eine Liquidustemperatur von etwa 943 bis 960°C und einen Log n bei der Liquidustemperatur von etwa 5,0 bis 5,5 aufweist.

DE 3310846 A1

HAUCK, SCHMITZ, GRAALFS, WEHNERT, DÖRING
HAMBURG MÜNCHEN DÜSSELDORFPATENTANWÄLTE · NEUER WALL 41 · 2000 HAMBURG 36Owens-Illinois, Inc.
One Sea GateToledo, Ohio 43666
USADipl.-Phys. W. SCHMITZ · Dipl.-Ing. E. GRAALF
Neuer Wall 41 · 2000 Hamburg 36
Telefon + Telecopier (040) 36 67 55
Telex 0211760 input dDipl.-Ing. H. HAUCK · Dipl.-Ing. W. WEHNERT
Mozartstraße 23 · 8000 München 2
Telefon + Telecopier (089) 53 92 36
Telex 05216553 pamu dDr.-Ing. W. DÖRING
K.-Wilhelm-Ring 41 · 4000 Düsseldorf 11
Telefon (0211) 57 50 27

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT / PLEASE REPLY TO:

HAMBURG, 22. März 1983

Barium-freies Laboratoriumsglas der Type IKlasse BA n s p r ü c h e :

1. Barium-freies Laboratoriumsglas der Type I, Klasse B, dadurch gekennzeichnet, daß es der in der ASTM-Vorschrift E 438 - 80a festgelegten Standard-Spezifikation entspricht, einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten, (0 bis 300°C, cm/cm - °C x 10⁻⁷) von etwa 48 bis 56 und eine chemische Beständigkeit eines maximalen Titrationäquivalents von 0,02n H₂SO₄/10g Glass von 1,0 ml aufweist, eine Zusammensetzung hat, die im wesentlichen aus den folgenden Bestandteilen in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten besteht:

.../2

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	70 bis 74
B_2O_3	9 bis 13
Al_2O_3	5 bis 8
Na_2O	5 bis 8
K_2O	0 bis 4
CaO	0 bis 3
MgO	0 bis 1

eine obere Kühltemperatur von etwa 550°C bis 585°C , eine Liquidustemperatur von etwa 943°C bis 960°C und einen Log n bei der Liquidustemperatur von etwa 5,0 bis 5,5 aufweist.

2. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in ungefähr den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	71 bis 73
B_2O_3	10 bis 12
Al_2O_3	6 bis 7
Na_2O	6 bis 7
K_2O	1 bis 3
CaO	0,2 bis 2
MgO	0,1 bis 0,3

.../3

3. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in ungefähr den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	71,8
B ₂ O ₃	11,5
Al ₂ O ₃	6,8
Na ₂ O	6,4
K ₂ O	2,7
CaO	0,5
MgO	0,2

und durch die nachstehend aufgeführten Eigenschaften:

<u>Eigenschaft</u>	
Verarbeitungstemperatur	1135°C
Erweichungstemperatur	782°C
obere Kühltemperatur	560°C
untere Entspannungstemperatur	516°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	54 x 10 ⁻⁷
Dichte	2,335 g/cm ³
chemische Beständigkeit	0,34 ml
Logarithmus der Viskosität des Glases 5	990°C
Log der Viskosität 3	1354°C
Liquidustemperatur	949°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,4

.../4

4. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in ungefähr den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	70,6
B_2O_3	11,2
Al_2O_3	6,6
Na_2O	6,1
K_2O	2,5
CaO	2,7
MgO	0,2

und durch die nachstehend aufgeführten Eigenschaften:

<u>Eigenschaft</u>	
Verarbeitungstemperatur	1118°C
Erweichungstemperatur	779°C
obere Kühltemperatur	574°C
untere Entspannungstemperatur	532°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	55×10^{-7}
Dichte	2,348 g/cm ³
chemische Beständigkeit	0,49 ml
Logarithmus der Viskosität des Glases 5	980°C
Log der Viskosität des Glases 3	1335°C
Liquidustemperatur	960°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,2

.../5

Die Erfindung bezieht sich auf Laboratoriumsgläser der Type I, Klasse B, wie in der Standard-Spezifikation ASTM E 438 - 80a festgelegt, insbesondere auf Barium-freie Soda-Aluminiumoxid-Borsilikat-Laboratoriumsgläser, die speziell als Glasbehälter für Pharmazeutika, einschließlich Ampullen, Glasfläschchen und Spritzen geeignet sind.

Wie in der ASTM E 438 - 80a (Standard-Spezifikation für Gläser in Laboratoriumsgeräten), Type I, Klasse B vorgeschrieben, haben Aluminiumoxid-Borsilikat-Laboratoriumsgläser folgende chemische und physikalische Anforderungen zu erfüllen:

Chemische Anforderung

<u>Hauptbestandteile</u>	<u>Gew.-%, etwa</u>
SiO_2	73
B_2O_3	10
Al_2O_3	7
BaO	2
CaO	1
Na_2O	6
K_2O	1

Spurenbestandteile

As_2O_3 plus Sb_2O_3	0,1
PbO	0,1
MgO	0,3
ZnO	0,1
alle weiteren Bestandteile, max.	1,0

.../6

Physikalische Anforderungen

Linearer Ausdehnungskoeffizient 0 bis 300°C cm/cm - °C x 10 ⁻⁷	48 bis 56 ± 2
Obere Kühltemperatur, °C	574 ± 10
Erweichungspunkt, °C	783 bis 799 ± 10
Dichte, gekühlt, g/cm ³	2,36 ± 0,02
Chemische Beständigkeit, Titrations- äquivalent von: 0,02N H ₂ SO ₄ /10g des Glases, max., ml	1,0

Es ist ein Laboratoriumsglas für pharmazeutische Behälter aus einem Soda-Aluminiumoxid-Borsilikatglas erwünscht, das geschmolzen und zu Behältern wie Ampullen oder Glasfläschchen mit einer für wirtschaftliche Produktion ausreichenden Geschwindigkeit verarbeitet werden kann. Gemäß ASTM E 438 - 80a stellt eine bestimmte Zusammensetzung solch ein Glas mit hervorragend ausgeglichenen chemischen und physikalischen Eigenschaften, einschließlich hoher chemischer Beständigkeit und einem relativ niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten bereit.

Es wird jedoch angenommen, daß sich während der Lagerung der Arzneimittelbehälter Barium aus Bariumoxid in dem Glas sehr langsam in sehr kleinen Mengen herauslöst und mit sehr kleinen Mengen Sulfat- oder Phosphat-Ionen in dem Arzneimittel unter Bildung von Niederschlägen reagieren können, wodurch die Einwandfreiheit des Produkts zerstört wird.

.../7

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Bariumfreie Glaszusammensetzung zu schaffen, die die relativ strengen Anforderungen der ASTM-Vorschrift E 438 - 80a erfüllt und die in wirtschaftlicher Weise geschmolzen und nach den bekannten Schlauchziehverfahren, wie dem Dannerverfahren oder dem Downdraw-Verfahren verarbeitet werden kann.

Die Aufgabe wird durch das Glas des Anspruches 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Ein Merkmal der Erfindung ist die Bereitstellung eines Bariumfreien Laboratoriumsglases der Type I, Klasse B gemäß der in der ASTM-Vorschrift E 438 - 80a festgelegten Standard-Spezifikation, mit einem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (0 bis 300°C, cm/cm - °C x 10⁻⁷) von etwa 48 bis 56 und einer chemischen Beständigkeit eines maximalen Titrationsäquivalents von: 0,02n H₂SO₄/10g Glas von 1,0 ml; die Glaszusammensetzung besteht im wesentlichen aus den nachstehend aufgeführten Bestandteilen in ungefähr den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	70 bis 74
B ₂ O ₃	9 bis 13
Al ₂ O ₃	5 bis 8
Na ₂ O	5 bis 8
K ₂ O	0 bis 4
CaO	0 bis 3
MgO	0 bis 1

.../8

Die Glaszusammensetzung hat eine obere Kühlttemperatur von etwa 550 bis 585°C, eine Liquidustemperatur (Gleichgewichtstemperatur zwischen geschmolzenem Glas und seiner primären Kristalle) von etwa 942 bis 960°C und einen Log n bei der Liquidustemperatur von etwa 5,0 bis 5,5.

Ein weiteres Merkmal der Erfindung ist die Bereitstellung einer Barium-freien Glaszusammensetzung, die den Forderungen der ASTM E 438 - 80a entspricht und in wirtschaftlicher Weise zu pharmazeutischen Behältern verarbeitet werden kann. Die Zusammensetzung enthält folgende Bestandteile in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	71,8
B ₂ O ₃	11,5
Al ₂ O ₃	6,8
Na ₂ O	6,4
K ₂ O	2,7
CaO	0,5
MgO	0,2

Die Glaszusammensetzung hat folgende Eigenschaften:

Eigenschaft

Verarbeitungstemperatur	1135°C
Erweichungstemperatur	782°C

.../9

Eigenschaft

Obere Kühltemperatur	560°C
Untere Entspannungstemperatur	516°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	54×10^{-7}
Dichte	2,335 g/cm ³
Chemische Beständigkeit	0,34 ml
Logarithmus der Viskosität des Glases 5	990°C
Log der Viskosität des Glases 3	1354°C
Liquidustemperatur	949°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,4

Diese und weitere Merkmale werden, wie in der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen angegeben, erreicht.

Das erfindungsgemäße Glas ist ein Barium-freies Laboratoriumsglas der Type I, Klasse B, das der Standard-Spezifikation, festgelegt in ASTM E 438 - 80a, entspricht, einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (0 bis 300°C, cm/cm - °C $\times 10^{-7}$) von etwa 48 bis 56 und eine chemische Beständigkeit eines maximalen Titrationsäquivalents von (a chemical durability, maximum titration equivalent of): 0,02n H₂SO₄/10g Glas von 1,0 ml aufweist und eine Zusammensetzung hat, die im wesentlichen aus den folgenden Bestandteilen in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten besteht:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	70 bis 74
B_2O_3	9 bis 13
Al_2O_3	5 bis 8
Na_2O	5 bis 8
K_2O	0 bis 4
CaO	0 bis 3
MgO	0 bis 1

eine obere Kühltemperatur von etwa 550 bis 585°C und eine Liquidustemperatur von etwa 942 bis 960°C aufweist.

Ein bevorzugtes Barium-freies Glas, Type I, Klasse B (ASTM E 438 - 80a) nach der Erfindung besteht im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	71 bis 73
B_2O_3	10 bis 12
Al_2O_3	6 bis 7
Na_2O	6 bis 7
K_2O	1 bis 3
CaO	0,2 bis 2
MgO	0,1 bis 0,3

Ein besonders bevorzugtes Barium-freies Glas, Type I, Klasse B

(ASTM E 438 - 80a) nach der Erfindung mit hervorragend guten Eigenschaften ist ein Glas einer Zusammensetzung, die die nachstehend aufgeführten Bestandteile in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten enthält:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	71,8
B ₂ O ₃	11,5
Al ₂ O ₃	6,8
Na ₂ O	6,4
K ₂ O	2,7
CaO	0,5
MgO	0,2

Diese Glaszusammensetzung hat folgende Eigenschaften:

Eigenschaft

Verarbeitungstemperatur	1135°C
Erweichungstemperatur	782°C
Obere Kühltemperatur	560°C
Untere Entspannungstemperatur	516°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	54 x 10 ⁻⁷
Dichte	2,335 g/cm ³
Chemische Beständigkeit	0,34 ml
Log der Viskosität 5	990°C
Log der Viskosität 3	1354°C
Liquidustemperatur	949°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,4

Die Erfindung stellt auch eine weitere sehr bevorzugte Glaszusammensetzung bereit, die jedoch für manche Zwecke hinsichtlich chemischer Beständigkeit und Hochleistungsproduktion nicht die herausragenden Eigenschaften wie die vorstehend angegebene Glaszusammensetzung aufweist. Diese Barium-freie Glaszusammensetzung enthält die folgenden Bestandteile in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	70,6
B_2O_3	11,7
Al_2O_3	6,6
Na_2O	6,1
K_2O	2,5
CaO	2,2
MgO	0,2

Die Glaszusammensetzung hat die nachstehend aufgeführten Eigenschaften:

Eigenschaft

Verarbeitungstemperatur	1118°C
Erweichungstemperatur	779°C
Obere Kühltemperatur	574°C
Untere Entspannungstemperatur	532°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	55×10^{-7}

Eigenschaft

Dichte	2,348 g/cm ³
Chemische Beständigkeit	0,49 ml
Log der Viskosität 5	980°C
Log der Viskosität 3	1335°C
Liquidustemperatur	960°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,2

Das folgende Beispiel soll die Erfindung noch näher veranschaulichen, stellt aber keine Begrenzung der Erfindung dar.

Beispiel

Zwei Barium-freie Soda-Aluminiumoxid-Borsilikat-Glaszusammensetzungen (ASTM E 438 - 80a) wurden aus zwei Glassätzen, die Sand, Borax, Borsäure, gebrannten Dolomit, Kalk, Feldspat, Kaliumnitrat und Natriumchlorid enthielten, nach den bekannten Methoden hergestellt. Die rohen Glassätze wurden in bekannter Weise geschmolzen und gebrannt, um die Gläser A und B zu erhalten, die die in Tabelle I angegebene Zusammensetzung in den ungefähren Gewichtsprozenten hatten und die die ebenfalls angegebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften aufwiesen.

TABELLE I

Chemische und Physikalische Eigenschaften

Chemische Zusammensetzung (%)	A		B		ASTM E 438 - 80a Standard Glas
	bestimmt	berechnet	bestimmt	berechnet	
Siliziumoxid (SiO_2)	71,93	71,80	70,35	70,60	70,6
Boroxid (B_2O_3)	11,62	11,55	12,00	11,70	11,2
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	6,69	6,75	6,40	6,60	6,6
Bariumoxid (BaO)	-	-	-	-	2,2
Calciumoxid (CaO)	0,43	0,50	2,30	2,20	0,5
Magnesiumoxid (MgO)	0,21	0,20	0,01	0,20	0,2
Natriumoxid (Na_2O)	6,61	6,40	6,35	6,10	6,1
Kaliumoxid (K_2O)	2,49	2,70	2,29	2,50	2,5
Chlorid (Cl^-)	0,17	0,10	0,22	0,10	0,1
$\text{O} \approx \text{Cl}$	0,04		0,05		
Insgesamt	100,11		99,87		

3310846

TABELLE I. (Fortsetzung)

ASTM E 438 - 80a

A

B

Standard Glas

bestimmt berechnet

bestimmt berechnet

Physikalische Eigenschaften

C

Verarbeitungstemperatur (°C)

1135

1135

1118

1124

1130

Erweichungstemperatur (°C)

782

788

779

788

785

Obere Kühltemperatur (°C)

560

574

575

Untere Entspannungstemperatur (°C)

516

532

530

Wärmeausdehnungskoeffizient
0 bis 300°C ($\times 10^{-7}$)

54,3

54,7

55,2

55

Kontraktionskoeffizient
A.P. - 25°C ($\times 10^{-7}$)

68,1

71,2

73

Dichte (g/cm³)

2,3335

2,3476

2,374

Brechungsindex (n_D)

1,4904

1,4948

1,495

Chemische Beständigkeit
USP XX (ml 0,2n Säure)

0,34

0,49

0,36

Kühlzeit (Sekunden)

79

79

78

77

79

.../16

3310846

TABELLE I (Fortsetzung)

Physikalische Eigenschaften	A		B		ASTM E 438 - 80a Standard Glas
	bestimmt	berechnet	bestimmt	berechnet	
Viskosität (°C):					
Log n = 7,6	782		780		785
7,0	818	818	813	816	816
6,0	890	893	885	890	890
5,0	990	995	979	988	990
4,0	1135	1135	1119	1123	1132
3,0	1354	1354	1335	1332	1349
2,5	1518		1496		1504
2,0	1740	1730	1713	1696	1715
Liquidustemperatur (°C)	949		958		957
Log n bei Liquidustemperatur	5,41		5,22		5,35
Primärphase	Tridymit		Tridymit		Tridymit

.../17

3310846

Die Barium-freien Zusammensetzungen A und B nach der Erfindung sind mit einem ASTM E 438 - 80a Standard Glas (hergestellt nach der Standard-Spezifikation mit BaO) verglichen worden. Die Zusammensetzungen A und B lassen sich mit der Standard-Zusammensetzung hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften, wie Liquidustemperatur, chemische Beständigkeit, obere Kühltemperatur, Glanz, Verarbeitbarkeit und Neigung zum Splittern nahezu gleichstellen. Die Übereinstimmung der Eigenschaften der Zusammensetzung A und des Standardglases in den wichtigen Eigenschaften wie Viskosität, Ausdehnungskoeffizient und Chemikalienbeständigkeit ist besonders eng.

Die Gläser wurden zu Arzneimittelbehältern verarbeitet. Die Formungseigenschaften, die Dauerhaftigkeit der Oberfläche (surface durability), das Fehlen der Neigung zum Splittern und Auszublühen und die Ampullen-Brechkraft-Eigenschaften waren befriedigend. Hinzu kommt noch, daß die Zusammensetzungen A und B kein BaO enthalten. Überraschenderweise wurden die Forderungen nach wirtschaftlicher Verarbeitbarkeit zu Glasbehältern und Erfüllung der strengen ASTM-Vorschriften erfüllt.

In der US-PS 3 054 686 sind modifizierte Borsilikat-Gläser zur Herstellung kleiner Behälter für die Verpackung von Arzneimitteln und Nahrungsmitteln offenbart. In dieser PS ist folgende theoretische Glaszusammensetzung, in Gewichtsprozent, offenbart:

.../18

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	67 bis 71
Al_2O_3	2,5 bis 6,0
B_2O_3	2,0 bis 5,0
$\text{CaO} + \text{MgO}$	6,0 bis 10,0
BaO	0 bis 2,0
Na_2O	10,5 bis 14,5
K_2O	0,1 bis 2,0
Li_2O	0 bis 1,0
Cl	0 bis 0,2
SO_3	0 bis 0,2

In dieser Zusammensetzung sind die Mengen von $\text{CaO} + \text{MgO}$ und die Menge von Na_2O zu hoch, um die hervorragenden Glaszusammensetzungen nach der Erfindung zu liefern. Die hervorragende Eigenschaftskombination, die durch die Glaszusammensetzung nach der Erfindung (die die ASTM-Spezifikation erfüllt) erhalten wird, ist durch die US-PS oder den darin beschriebenen Gläsern nicht offenbart. Wie weiter vorn festgestellt, ist der Wärmeausdehnungskoeffizient eine wichtige Eigenschaft. Sie ist in Erfüllung der ASTM-Spezifikation kritisch. Die Gläser nach der US-PS 3 054 686 haben einen viel höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die der vorliegenden Erfindung und liegen im Bereich von 74 bis 85.

Auch eine andere wichtige Eigenschaft, die chemische Beständigkeit, liegt bei den aus der US-PS bekannten Gläsern im Bereich

von 1,7 bis 5,0 ml, ist also nicht so gut wie die der erfindungs-
gemäßen Gläser und erfüllt nicht die Forderungen der ASTM E 438 -
80a.